

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-23893

(P2001-23893A)

(43)公開日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 8	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1	2 H 0 9 6
7/38	5 0 1	7/38	5 0 1	5 F 0 4 6
	5 1 1		5 1 1	
	5 1 2		5 1 2	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

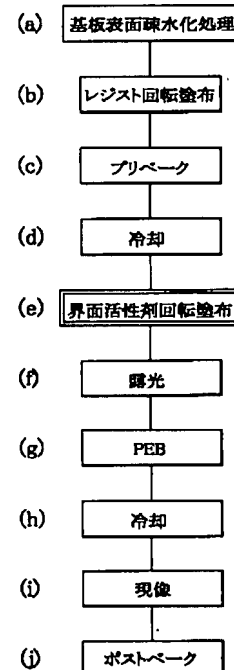
(21)出願番号	特願平11-198138	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成11年7月12日(1999.7.12)	(72)発明者	瀧澤 正晴 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人	100099830 弁理士 西村 征生
		Fターム(参考)	2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE00 BE10 CB13 CB14 CB41 C851 FA12 FA41 2H096 AA25 BA11 DA04 EA05 FA01 FA05 HA11 5F046 JA22 JA27 LA18

(54)【発明の名称】 フォトレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 化学増幅系フォトレジストの保護率を高めても現像欠陥の発生を抑制させる。

【解決手段】 開示されているフォトレジストパターンの形成方法は、化学増幅系フォトレジストからなるフォトレジスト膜12を半導体基板11上に塗布した後に、フォトレジスト膜12内の保護基の離脱反応を促進するためのPEB処理より前の段階で、フォトレジスト膜12上に親水基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布して界面活性剤層18を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光酸発生剤を含有してなる化学増幅系フォトレジストを基板上に塗布してフォトレジスト膜を形成する塗布工程と、該塗布工程にて塗布形成された前記フォトレジスト膜に対して所定のパターンニング露光を施す露光工程と、所定の温度環境下で、前記フォトレジスト膜の全領域のうち前記露光された領域内の酸触媒増感反応を促進させるべくPEB処理（露光後熱処理）を施すPEB処理工程と、該PEB処理工程を済ませた前記フォトレジスト膜を現像して、所望の形状のフォトレジストパターンを得る現像工程とを含んでなるフォトレジストパターンの形成方法であって、前記フォトレジスト膜の塗布形成後、前記PEB処理前に、前記フォトレジスト膜の上に、疎水基と親水基とを含有してなる欠陥防止剤を塗布することを特徴とするフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項2】 前記欠陥防止剤の塗布を、前記露光工程の前の段階で行うことを特徴とする請求項1記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項3】 前記欠陥防止剤の塗布を、前記露光工程の後の段階で行うことを特徴とする請求項1記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項4】 前記欠陥防止剤として界面活性剤を用いることを特徴とする請求項1、2又は3記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項5】 前記界面活性剤に、フッ化炭素基又はジメチルポリシロキサン基が含有されていることを特徴とする請求項4記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項6】 前記界面活性剤を回転塗布法により塗布することを特徴とする請求項4又は5記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項7】 前記化学増幅系フォトレジストは、38乃至100%の保護率を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項8】 前記化学増幅系フォトレジストは、三元共重合体構造を持つ高分子化合物を含有することを特徴とする請求項7記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、フォトレジストパターンの形成方法に係り、詳しくは、DRAM等の半導体デバイスの製造方法に適用して好ましい、化学増幅系フォトレジストを用いるフォトレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI（大規模集積回路）で代表される半導体装置の製造では、半導体基板上に形成した酸化シ

リコン膜、窒化シリコン膜等の絶縁膜、又はアルミニウム合金膜、銅合金膜等の導電膜を含む各種薄膜を所望の形状にパターンニングするために、フォトリソグラフィ技術が欠かせない。このフォトリソグラフィ技術では、従来から、紫外線に感光するフォトレジストを用いて薄膜上に塗布してフォトレジスト膜を形成した後、このフォトレジスト膜にマスクパターンを介して紫外線を照射（露光）して、紫外線照射領域を可溶化（ポジ型）、あるいは紫外線非照射領域を可溶化（ネガ型）に変質させることが行われている。そして、次に、フォトレジスト膜を現像処理して可溶化領域を溶剤により部分的に除去してレジストパターンを形成した後、このレジストパターンをマスクとして薄膜を選択的にエッチングさせて、薄膜をパターンニングするようにしている。

【0003】ここで、上述のフォトレジストの材料としては一般に、従来から、ポジ型のノボラック系フォトレジストが用いられている。ポジ型のフォトレジストはネガ型のそれに比較して解像度が優れている特長を有しているので、この種のフォトレジストはほとんどポジ型が用いられている。一方、フォトレジストの露光光源としては、高圧水銀灯を用いてこれから発生されるg線（波長が略436nm）、i線（波長が略365nm）等の紫外線が利用されている。

【0004】ところで、LSIの集積化の向上につれて、より微細加工が可能なフォトリソグラフィ技術が要求されるようになり、これに伴ってフォトレジストの露光光源は、高解像度が得られるより短い波長の紫外線を用いる方向に向かっている。この結果、上述のi線より波長の短い遠紫外線を発生するエキシマレーザを光源（例えば、KrF（フッ化クリプトン）をレーザ媒質として用いた場合、波長が略248nm）として用いるフォトリソグラフィ技術が実現されてきている。

【0005】しかしながら、上述のようなKrFエキシマレーザ光源によって前述のノボラック系フォトレジストを露光した場合、ノボラック系フォトレジストは光吸収が大きい性質を有しているので、良好なレジストパターンを得るのが困難になる。それゆえ、上述のような遠紫外線が得られる光源と組み合わせて、より微細加工が可能なフォトリソグラフィ技術を実現し得るフォトレジストとして、例えば特公平2-27660号公報に記載されているような化学増幅系フォトレジストが提供されるに至っている。

【0006】化学増幅系フォトレジストは、上記公報に記載されているように、酸触媒反応を応用したフォトレジストに係り、所定の部位に保護基が結合した状態ではアルカリ不溶化となり、保護基が離脱した状態ではアルカリ可溶化となるポリヒドロキシスチレン（PHS: Polyhydroxystyrene）等のベース樹脂と、光が当たると水素イオン（酸）を発生する光酸発生剤と、性能調整のための微量の添加物と、スピナ塗布法のための有機溶剤と

から概略なっている。

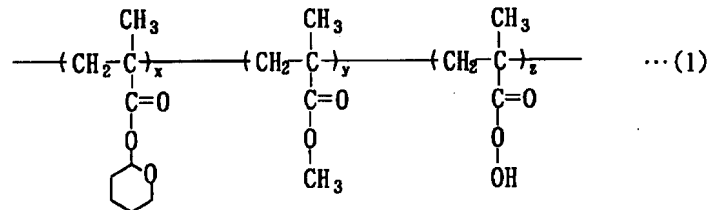
【0007】この化学増幅系フォトレジストを、半導体基板上に塗布し乾燥固化した後、得られた半導体基板上のフォトレジスト膜にエキシマレーザを光源とする遠紫外線を照射すると、光酸発生剤から化学増幅の開始種となる水素イオンが発生する。この水素イオンが、露光後に実施される熱処理 (PEB: Post Exposure Bake) 過程で、ベース樹脂に結合している保護基と置換し、保護基が離脱することで、アルカリ不溶化の状態のフォトレジストを、アルカリ可溶化の状態に変化させると共に、この際、副次的に水素イオンが発生するため、連鎖反動的にベース樹脂から保護基を離脱させる反応が進行する。この反応は、酸触媒増感反応と呼ばれ、この酸触媒増感反応により、このフォトレジストの溶解選択性が増大するため、高感度の感光特性を実現できることとなる。それゆえ、露光後、このフォトレジストをアルカリ性現像液で現像すれば、所望の微細なレジストパターン

を得ることができる。

【0008】図9は、上述の化学増幅系フォトレジストを用いた、従来のフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。以下、同図を参照して、同フォトレジストパターンの形成方法について工程順に説明する。まず、図9の工程 (a) に示すように、フォトレジストの密着性を高めるため、フォトレジストパターンを形成すべき所望の薄膜が形成された半導体基板の表面を疎水化処理した後、工程 (b) に示すように、半導体基板上に回転塗布法により、例えば化1に示すような三元共重合体構造を持つ高分子化合物からなるベース樹脂と、化2に示すような構造の光酸発生剤とを含有する化学増幅系フォトレジストからなるポジ型フォトレジストを、回転塗布してフォトレジスト膜を形成する。

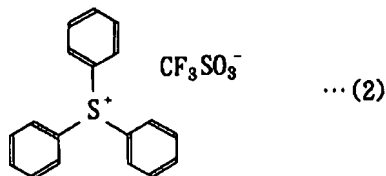
【0009】

【化1】



【0010】

【化2】



【0011】次に、図9の工程 (c) に示すように、フォトレジスト膜をアブレイクしてフォトレジスト膜内の溶剤を除去する。次に、工程 (d) に示すように、半導体基板を常温まで冷却した後、工程 (e) に示すように、例えばKrFエキシマレーザ光源を用いて、所望のパターンが描かれたマスクパターンを介してフォトレジスト膜に遠紫外線を照射して露光する。次に、工程 (f) に示すように、フォトレジスト膜内の保護基の離脱反応 (酸触媒増感反応) を促進するため、フォトレジスト膜にPEB処理を施す。

【0012】次に、図9の工程 (g) に示すように、再び半導体基板を常温まで冷却した後、工程 (h) に示すように、フォトレジスト膜をアルカリ現像液で現像処理してレジストパターンを形成する。次に、工程 (i) に示すように、レジストパターンを構成しているフォトレジスト膜を、ポストバークして現像処理による水分を除去する。続いて、上述のレジストパターンをマスクとして半導体基板上の薄膜を選択的にエッチングすること

より、薄膜をパターニングする。

【0013】ところで、化学増幅系フォトレジストを用いてフォトレジストパターンを形成する場合、最近の半導体装置では製造歩留まりを向上させるために、焦点深度Sを略0.7μm以上に設定することが要件となっている。ここで、焦点深度Sは用いるフォトレジストの保護率Cに依存し、この保護率Cは、前述の化1において、繰返し単位の存在個数比x、y、zの大小関係により決定され、次のように表される。

$$\text{保護率} C = \left((x+y) / (x+y+z) \right) \times 100 (\%)$$

【0014】図12は、焦点深度S (縦軸) と保護率C (横軸) との関係を説明する図である。但し、0.2μmφのコンタクトホールを有するフォトレジストパターンを形成した例について示している。同図から明らかなように、焦点深度Sは、保護率Cが略42%の範囲内では直線的に比例して増加するが、保護率Cが略42%を越えると徐々に飽和してくる傾向にある。そして、上述したような0.7μm以上の焦点深度Sを得るには、保護率Cを略40%以上に高めることが必要になる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述の従来のフォトレジストパターンの形成方法では、保護率を高めた化学増幅系フォトレジストを用いると現像欠陥が増加する、という問題がある。すなわち、前述したように焦点深度Sを略0.7μm以上に設定すべく、保護率C

を略42%以上に高めた化学増幅系フォトレジストを用いて露光、現像処理を行ってフォトレジストパターンを形成すると、現像時に多くの欠陥が発生するようになる。図10はその様子を説明する図で、現像欠陥の個数N（縦軸）と保護率Cとの関係を示している。同図から明らかなように、現像欠陥の個数Nは、保護率Cが略38%を越えると急激に増加してくるようになり、1000個近くまで増加するようになる。このように多くの現像欠陥の個数Nが存在するものはすべてパターン不良になる。

【0016】したがって、従来においては、図12から明らかなように、保護率Cが略38%以下に対応した略0.45 μ m以下の焦点深度Sしか得られないことになり、製造歩留まりの低下が避けられなかった。図11は、従来の欠点をさらに詳細に示す図で、レジストパターン寸法（横軸）と焦点位置（縦軸）との関係を示し、一例として0.2 μ m ϕ のコンタクトホールを形成する例で説明している。破線L1、L2の範囲Mは目的のコンタクトホールの許容範囲を示している。同図は、焦点位置0を中心にして、0.3 μ mの焦点深度Sしか得られないことを示している。

【0017】従来において、保護率を高めると現像欠陥が増加する理由は、従来のフォトレジストパターンの形成方法で用いられていた化学増幅系フォトレジストは疎水性が高いので、現像時に現像溶解成分がフォトレジスト膜に再付着するためであると考えられる。

【0018】この発明は、上述の事情に鑑みてなされたもので、化学増幅系フォトレジストの保護率を高めても現像欠陥の発生を抑制させることができるようにしたフォトレジストパターンの形成方法を提供することを目的としている。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、光酸発生剤を含有してなる化学増幅系フォトレジストを基板上に塗布してフォトレジスト膜を形成する塗布工程と、該塗布工程にて塗布形成された上記フォトレジスト膜に対して所定のパターンニング露光を施す露光工程と、所定の温度環境下で、上記フォトレジスト膜の全領域のうち上記露光された領域内の酸触媒増感反応を促進させるべくPEB処理（露光後熱処理）を施すPEB処理工程と、該PEB処理工程を済ませた上記フォトレジスト膜を現像して、所望の形状のフォトレジストパターンを得る現像工程とを含んでなるフォトレジストパターンの形成方法であって、上記フォトレジスト膜の塗布形成後、上記PEB処理前に、上記フォトレジスト膜の上に、疎水基と親水基とを含有してなる欠陥防止剤を塗布することを特徴としている。

【0020】請求項2記載の発明は、請求項1記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記欠陥防止剤の塗布を、上記露光工程の前の段階で行うことを特徴

としている。

【0021】請求項3記載の発明は、請求項1記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記欠陥防止剤の塗布を、上記露光工程の後の段階で行うことを特徴としている。

【0022】請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記欠陥防止剤として界面活性剤を用いることを特徴としている。

【0023】請求項5記載の発明は、請求項4記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記界面活性剤に、フッ化炭素基又はジメチルポリシロキサン基が含有されていることを特徴としている。

【0024】また、請求項6記載の発明は、請求項4又は5記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記界面活性剤を回転塗布法により塗布することを特徴としている。

【0025】請求項7記載の発明は、請求項1乃至6のいずれか1に記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記化学増幅系フォトレジストは、38乃至100%の保護率を有することを特徴としている。

【0026】請求項8記載の発明は、請求項7記載のフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記化学増幅系フォトレジストは、三元共重合体構造を持つ高分子化合物を含有することを特徴としている。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。説明は実施例を用いて具体的にを行う。

◇第1実施例

図1は、この発明の第1実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図、図2及び図3は、同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図、図4は同フォトレジストパターンの形成方法による作用を概略的に説明する図、また、図5及び図6は、同フォトレジストパターンの形成方法によって得られた効果を示す図である。この例のフォトレジストパターンの形成方法は、DRAM等の半導体デバイスの製造方法に適用され、以下、図1～図6を参照して、同フォトレジストパターンの形成方法について工程順に説明する。まず、図1の工程(a)に示すように、フォトレジストの密着性を高めるため、フォトレジストパターンを形成すべき所望の薄膜が形成された半導体基板をヘキサメチルジシラザン（HMDS:Hexamethyldisilazane）雰囲気中に晒してその表面を疎水化処理する。

【0028】次に、図1の工程(b)に示すように、半導体基板上に回転塗布法により、ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する。図2は、このフォトレジスト塗布工程を示す図である。図2に示すように、レジスト現像装置内の現像槽15に設けられてモ

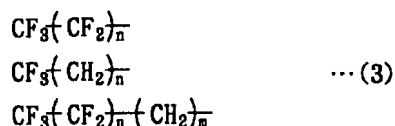
ータ16により回転駆動される支持板14上に半導体基板11を支持させて、ノズル13から、例えば化1に示すような三元共重合体構造を持つ高分子化合物からなるベース樹脂と、化2に示すような構造の光酸発生剤とを含有する化学増幅系フォトレジストからなるポジ型フォトレジストを供給して、モータ16により2000～4000rpm (revolutions per minute) で回転塗布して、膜厚が略500nmのフォトレジスト膜12を形成する。ここで、フォトレジスト膜12は保護率Cが略35%以上のものを用いる。

【0029】次に、図1の工程(c)に示すように、上述のように塗布されたフォトレジスト膜を、80～130℃で、60～90秒間、大気中でプリベークして、フォトレジスト膜12内の溶剤を除去する。次に、図1の工程(d)に示すように、半導体基板11を60～90秒間冷却して略23℃の常温まで冷却する。

【0030】次に、図1の工程(e)に示すように、半導体基板11上のフォトレジスト膜12上に回転塗布法により、親水基を含有する欠陥防止剤としての界面活性剤を塗布する。図3は、この界面活性剤塗布工程を示す図である。図3に示すように、支持板14上にフォトレジスト膜12が塗布されている半導体基板11を支持させて、ノズル17から、例えば化3に示すような構造のフッ化炭素基を含有する界面活性剤の水溶液を供給して、モータ16により2000～4000rpmで回転塗布して、単分子膜又は多分子膜の界面活性剤層18をフォトレジスト膜12の表面に形成する。これにより、図4に示すように、フォトレジスト膜12の表面に界面活性剤の疎水基19が付着し、さらに疎水基19に親水基20が付着するようになる。それゆえ、フォトレジスト膜12の表面が親水性に変化されるようになる。したがって、後述する現像時にフォトレジスト膜12の表面への現像溶解成分の再付着が緩和されるので、保護率を高めても現像欠陥の発生が抑制されるようになる。なお、図4は疎水基19及び親水基20が単分子膜の例で示している。

【0031】

【化3】



【0032】次に、図1の工程(f)に示すように、例えばKrFエキシマレーザ光源を用いて、フォトレジスト膜12に所望のパターンが描かれたマスクパターンを介して波長が略193nmの遠紫外線を照射して露光する。

【0033】次に、図1の工程(g)に示すように、フォトレジスト膜12内の保護基の離脱反応を促進するた

めフォトレジスト膜12に、90～160℃で、60～90秒間PEB処理を施す。次に、図1の工程(h)に示すように、半導体基板11を再び60～90秒間冷却して略23℃の常温まで冷却する。

【0034】次に、図1の工程(i)に示すように、フォトレジスト膜12を現像処理する。この現像処理は、アルカリ性現像液として例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH: Tetramethylammoniumhydroxide)の略2.38%の水溶液を用いて、半導体基板11上にフォトレジスト膜12に回転塗布して行う。この現像時に、フォトレジスト膜12の表面は、前述したように親水基を含有した界面活性剤層18が予め塗布形成されていることにより親水性になっているので、現像溶解成分の再付着は緩和されるようになる。以上の現像処理により、フォトレジスト膜12の可溶化領域はアルカリ性現像液により除去されて、前述のマスクパターンに応じた所望の形状のレジストパターンが形成される。

【0035】次に、図1の工程(j)に示すように、110～120℃で、120～240秒間、レジストパターンを構成しているフォトレジスト膜12を、大気中でポストベークして現像処理による水分を除去する。続いて、上述のレジストパターンをマスクとして半導体基板11上の薄膜を選択的にエッチングすることにより、薄膜をパターンニングする。

【0036】図5は、この例により得られた、現像欠陥の個数N(縦軸)と保護率Cとの関係を示す図である。同図から明らかなように、現像欠陥の発生Nは、保護率Cを略100%に高めても、ほとんど増加せずに数個以内の1桁の数に激減している。それゆえ、前述したように、焦点深度Sを略0.7μm以上に設定したいという要望を十分に満たすことができるので、半導体装置の製造歩留まりを向上することができる。すなわち、フォトレジスト膜12上に親水基を含有する欠陥防止剤としての界面活性剤を塗布することにより、現像欠陥の発生をほとんどなくすることができるようになる。このように保護率Cを高めても現像欠陥の発生Nの発生が激減したのは、前述したように、フォトレジスト膜12の塗布後にこのフォトレジスト膜12の表面に親水基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布して界面活性剤層18を形成することにより、その親水基をフォトレジスト膜12に作用させてフォトレジスト膜12の表面を親水性に変化させたためである。

【0037】図6は、この例によって得られた、レジストパターン寸法と焦点位置との関係を示す図である。図11と比較すれば明らかなように、図6は、焦点位置0を中心にして、0.75μmの焦点深度Sが得られることを示しており、この例が従来例よりも優れていることを示している。

【0038】このように、この例の構成によれば、化学増幅系フォトレジストからなるフォトレジスト膜12を

半導体基板11上に塗布した後に、フォトレジスト膜12内の保護基の離脱反応を促進するためのPEB処理より前の段階で、フォトレジスト12膜上に親水基を含有する界面活性剤層18を塗布形成するようにしたので、フォトレジスト膜の表面を親水性に変化させることができる。したがって、化学増幅系フォトレジストの保護率を高めても現像欠陥の発生を抑制させることができる。

【0039】◇第2実施例

図7は、この発明の第2実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。この例のフォトレジストパターンの形成方法の構成が、上述した第1実施例の構成と大きく異なるところは、界面活性剤の水溶液の塗布をフォトレジスト膜の露光処理の後の段階で行うようにした点である。すなわち、図7の工程(b)において、第1実施例の図1の工程(b)と略同じ条件でフォトレジスト膜12を形成し、図7の工程(e)において、第1実施例の図1の工程(f)と略同じ条件で露光処理を行った後、図7の工程(f)において、第1実施例の図1の工程(e)と略同じ条件で、親水基を含有する欠陥防止剤としての界面活性剤の塗布を行う。

【0040】すなわち、図7の工程(f)に示すように、露光処理の終了した半導体基板21を、図8に示したような現像槽15内の支持板14上に支持させて、ノズル17から、例えば化3に示すような構造のフッ化炭素基を含有する界面活性剤の水溶液を供給して、モータ16により2000～4000rpmで回転塗布して、膜厚が略30nmの界面活性剤の水溶液をフォトレジスト膜12の表面に塗布して界面活性剤層18を形成する。これにより、第1実施例と同様な原理で、界面活性剤層18を構成する親水基が下地のフォトレジスト膜12に作用して、このフォトレジスト膜12の表面を親水性に変化させるようになる。したがって、この後の工程(i)の現像時にフォトレジスト膜12の表面への現像溶解成分の再付着が緩和されるので、保護率を高めても現像欠陥の発生が抑制されるようになる。

【0041】この例によれば、特に、露光処理の後の段階で界面活性剤の水溶液の塗布を行うことにより、界面活性剤の水溶液の塗布時に万一欠陥が下地のフォトレジスト膜12の表面に付着されたとしても、この欠陥は露光処理後に付着されているのでフォトレジスト膜12の表面に転写されるおそれがない。したがって、不良のフォトレジストパターンの形成を防止することができるという効果が得られる。しかも、そのような欠陥は後の段階における現象処理で容易に除去することができる。

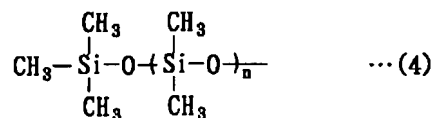
【0042】このように、この例の構成によっても、第1実施例において述べたのと略同様な効果を得ることができる。加えて、この例の構成によれば、露光処理の影響を受けないので、不良のフォトレジストパターンの形成を防止することができる。

【0043】◇第3実施例

この例の構成は、第1実施例において界面活性剤の水溶液に含有されるフッ化炭素基の代りに、化4に示すような構造のジメチルポリシロキサン基を用いるようにしたものである。

【0044】

【化4】



【0045】この例においても、フォトレジスト膜12の塗布後にこのフォトレジスト膜12の表面にジメチルポリシロキサン基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布して界面活性剤層18を形成することにより、ジメチルポリシロキサン基の親水基をフォトレジスト膜12に作用させてフォトレジスト膜12の表面を親水性に変化させることができる。これ以外は、上述した第1実施例の構成と略同様である。それゆえ、図7において、図1の構成部分と対応する各部には、同一の工程名を付してその説明を省略する。

【0046】このように、この例の構成によっても、第1実施例において述べたのと略同様な効果を得ることができる。

【0047】◇第4実施例

この例の構成は、第2実施例において界面活性剤の水溶液に含有されるフッ化炭素基の代りに、前述の化4に示すような構造のジメチルポリシロキサン基を用いるようにしたものである。この例においても、フォトレジスト膜12の塗布後で露光処理後にこのフォトレジスト膜12の表面にジメチルポリシロキサン基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布して界面活性剤層18を形成することにより、ジメチルポリシロキサン基の親水基をフォトレジスト膜12に作用させてフォトレジスト膜12の表面を親水性に変化させることができる。

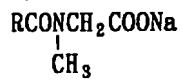
【0048】このように、この例の構成によっても、第2実施例において述べたのと略同様な効果を得ることができる。

【0049】以上、この発明の実施例を図面により詳述してきたが、具体的な構成はこの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があってもこの発明に含まれる。例えば、化学増幅系フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成は、半導体基板を対象とする例に限らずに、フォトマスク基板等の他の基板を対象とする場合にも適用することができる。また、界面活性剤としてはフッ化炭素基、ジメチルポリシロキサン基を含有する界面活性剤に限らず、次に示すような多くの他の界面活性剤を用いることができる。なお、Rは各種アルキル基を示している。

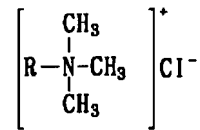
【0050】(1)陰イオン性(アニオン)界面活性剤

【0051】

【化5】



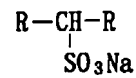
... (5)



... (15)

【0052】

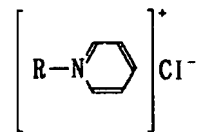
【化6】



... (6)

【0063】

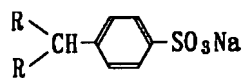
【化16】



... (16)

【0053】

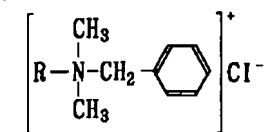
【化7】



... (7)

【0064】

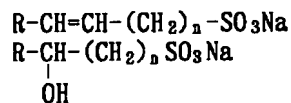
【化17】



... (17)

【0054】

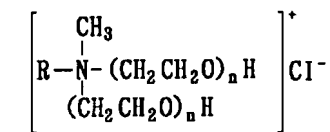
【化8】



... (8)

【0065】

【化18】



... (18)

【0055】

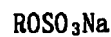
【化9】



... (9)

【0056】

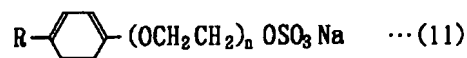
【化10】



... (10)

【0057】

【化11】



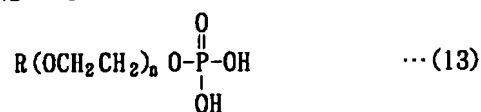
【0058】

【化12】



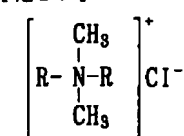
【0059】

【化13】



【0066】

【化19】



... (19)

【0067】 (3) 両性界面活性剤

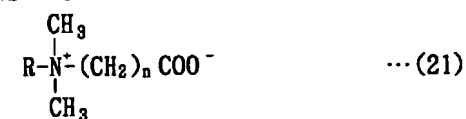
【0068】

【化20】



【0069】

【化21】



【0070】

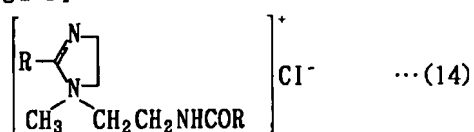
【化22】



【0060】 (2) 陽イオン性(カチオン)界面活性剤

【0061】

【化14】



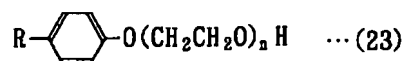
【0062】

【化15】

【0071】(4) 非イオン性界面活性剤

【0072】

【化23】



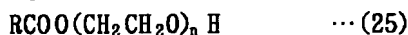
【0073】

【化24】



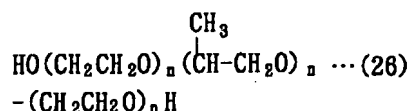
【0074】

【化25】



【0075】

【化26】



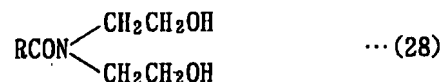
【0076】

【化27】



【0077】

【化28】



【0078】また、化学増幅系フォトレジストは例示したものに限らずに、現像欠陥が発生する略38%以上の保護率を有する材料であれば同様に用いることができ、また、化学増幅系フォトレジストはポジ型に限らずに、ネガ型にも適用することができる。また、フォトレジスト膜の回転塗布法、界面活性剤の水溶液の回転塗布法、プリベーク、PEB処理、ポストベーク等における温度、時間等の条件は一例を示したものであり、用途、目的等によって変更することができる。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のフォトレジストパターンの形成方法によれば、化学増幅系フォトレジストからなるフォトレジスト膜を基板上に塗布した後に、フォトレジスト膜内の保護基の離脱反応を促進するためのPEB処理より前の段階で、フォトレジスト膜上に親水基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布するようにしたので、フォトレジスト膜の表面を親水性に変化させることができる。また、この発明の別のフォトレジストパターンの形成方法によれば、化学増幅系フォ

トレジストからなるフォトレジスト膜を基板上に塗布した後に、露光処理の後の段階でかつPEB処理より前の段階で、フォトレジスト膜上に親水基を含有する界面活性剤の水溶液を塗布するようにしたので、フォトレジスト膜の表面を親水性に変化させることができる。したがって、化学増幅系フォトレジストの保護率を高めても現像欠陥の発生を抑制させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図2】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図3】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図4】同フォトレジストパターンの形成方法による作用を概略的に説明するための図である。

【図5】同フォトレジストパターンの形成方法によって得られた効果を示す図である。

【図6】同フォトレジストパターンの形成方法によって得られた効果を示す図である。

【図7】この発明の第2実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図8】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図9】従来のフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図10】同フォトレジストパターンの形成方法によって発生する欠点を説明する図である。

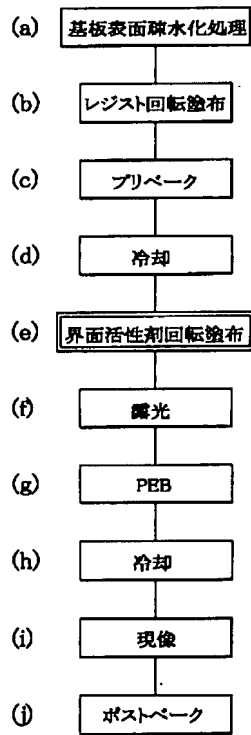
【図11】同フォトレジストパターンの形成方法によって発生する欠点を説明する図である。

【図12】この発明が必要になった背景を説明する図である。

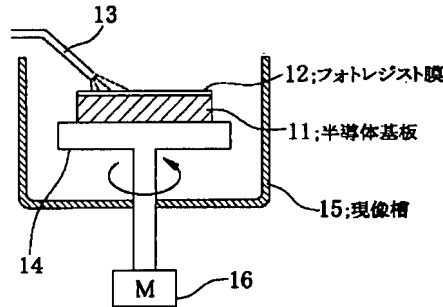
【符号の説明】

- | | |
|-------|------------------|
| 11、21 | 半導体基板 |
| 12 | フォトレジスト膜 |
| 13 | ノズル（フォトレジスト膜塗布用） |
| 14 | 支持板 |
| 15 | 現像槽 |
| 16 | モータ |
| 17 | ノズル（界面活性剤塗布用） |
| 18 | 界面活性剤層 |
| 19 | 界面活性剤の疎水基 |
| 20 | 界面活性剤の親水基 |

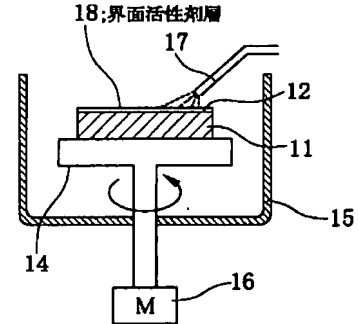
【図1】



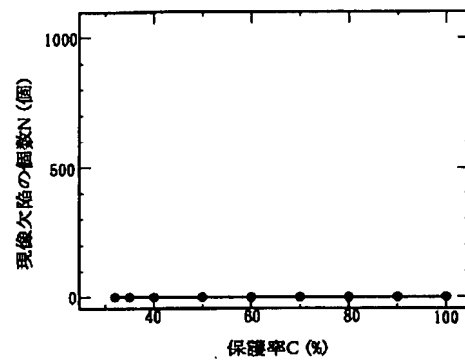
【図2】



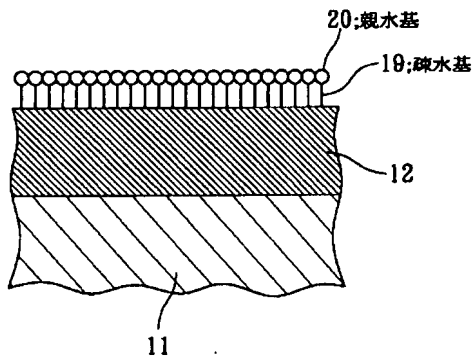
【図3】



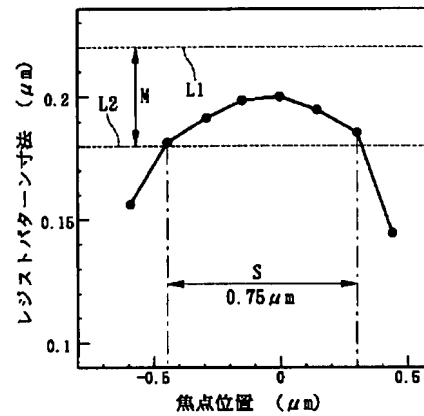
【図5】



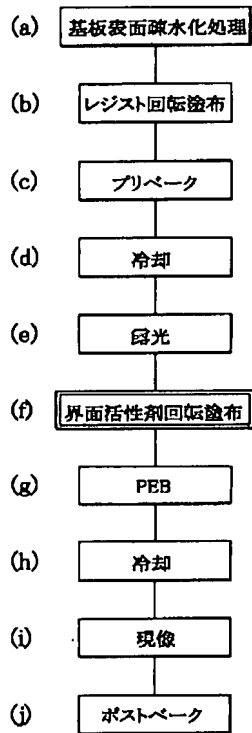
【図4】



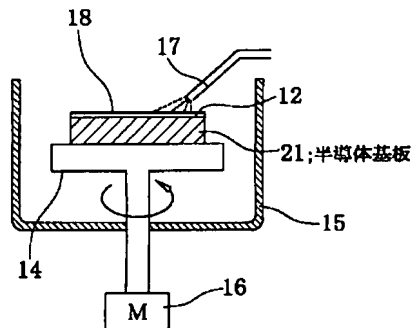
【図6】



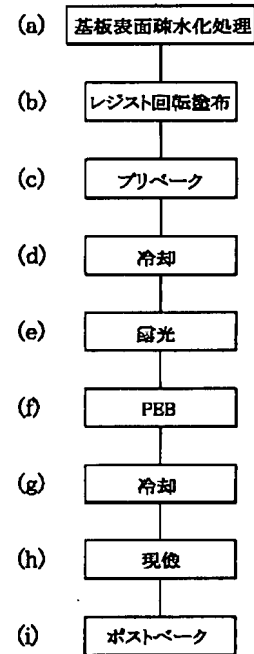
【図7】



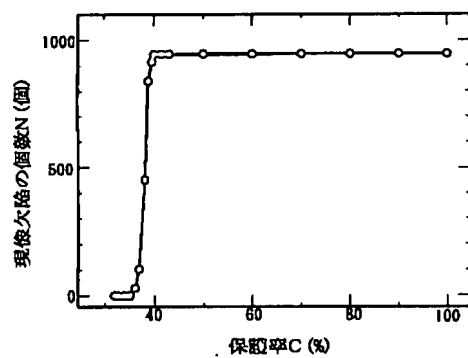
【図8】



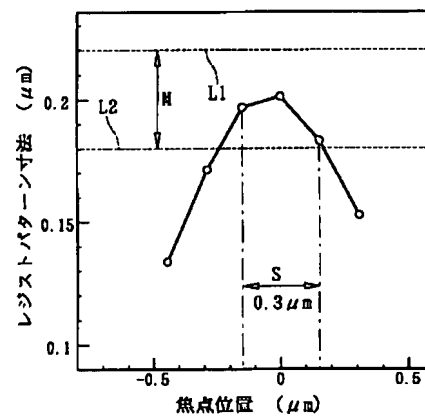
【図9】



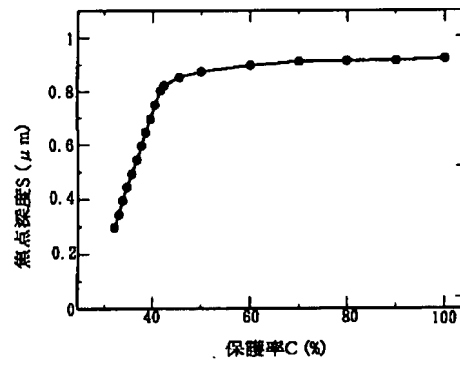
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

ターボード (参考)

5 6 5